

# ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ОТЖИГЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЛАЗЕРНЫХ КОНДЕНСАТОВ Ni

Багмут А. Г., Жучков В. А.

*Национальный технический университет  
“Харьковский политехнический институт”  
[bagmut@kpi.kharkov.ua](mailto:bagmut@kpi.kharkov.ua)*

## Введение

В настоящее время является дискуссионным вопрос о полиморфизме никеля. Его аналоги (Fe и Co) являются металлами полиморфными. Например, при комнатной температуре стабильной является  $\alpha$  модификация кобальта с ГПУ решеткой [1], а выше 450°C стабильна  $\beta$  модификация кобальта с решеткой ГЦК [2]. Для никеля наблюдается аналогичная ситуация. В [3] приводятся параметры гексагональной (ГПУ) решетки низкотемпературной  $\alpha$  модификации Ni (которая стабильна при температуре  $T$  ниже 380°C). Параметры кубической  $\beta$  модификации Ni (решетка ГЦК) даны в [4].

В тонкопленочном состоянии (например, при термическом испарении Ni в вакууме) вероятность регистрации конденсата со структурой ГПУ возрастает. В [5] это положение трактуется как фазовый переход при уменьшении толщины пленки. Превращение обусловлено изменением свободной энергии при возрастании относительной доли поверхности. В [6] сделан вывод, что наблюдаемая в работе гексагональная фаза не может быть полиморфной модификацией, а соответствует  $Ni_3N$  и обусловлена взаимодействием Ni с остаточными газами испарительной камеры. Аморфные пленки при лазерном распылении Ni наблюдали в [7].

В последнее время резко возрос интерес к наночастицам Ni в связи с их магнитными, электрофизическими и каталитическими свойствами. Наноструктуры с ГПУ решеткой наблюдали при гетероэпитаксиальном росте Ni на (001) поверхности MgO [8]. С увеличением латерального размера островков выше ~ 5 нм (при толщине ~ 2,5 нм) происходила трансформация решетки ГПУ в “нормальную” ГЦК решетку по мартенситному механизму. Наночастицы Ni как с ГПУ, так и с ГЦК решетками получали методами сложных технологических циклов осаждения из растворов и термического разложения никелевых органо-металлических прекурсоров [9, 10]. Магнитные свойства наночастиц Ni с ГПУ и с ГЦК решетками соответствовали как парамагнитным, так и ферромагнитным состояниям.

Цель данной работы состоит в следующем. 1. Провести электронно-микроскопическое исследование влияния температуры подложки  $T_S$  и давления кислорода в испарительной камере  $P(O_2)$  на структуру и фазовый состав лазерных конденсатов никеля. 2. Изучить закономерности структурно-фазовых трансформаций и объемных изменений в пленках при отжиге.

## Методика эксперимента

Пленки получали методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) пароплазменного потока на подложках при различных температурах  $T_S$  [11, 12]. Мишени из никеля высокой чистоты распыляли импульсами наносекундной длительности излучения лазера на АИГ:  $Nd^{3+}$  (длина волны 1,06 мкм) в режиме модулированной добротности. Частота следования импульсов  $\nu = 25$  Гц. Продукты лазерной эрозии конденсировали как на ориентирующих подложках (монокристаллы KCl, расколо-

тые по плоскостям спайности (001), и слюда), так и на нейтральных подложках из монокристаллов KCl, покрытых тонкой (прозрачной для электронного луча) пленкой из аморфного углерода.

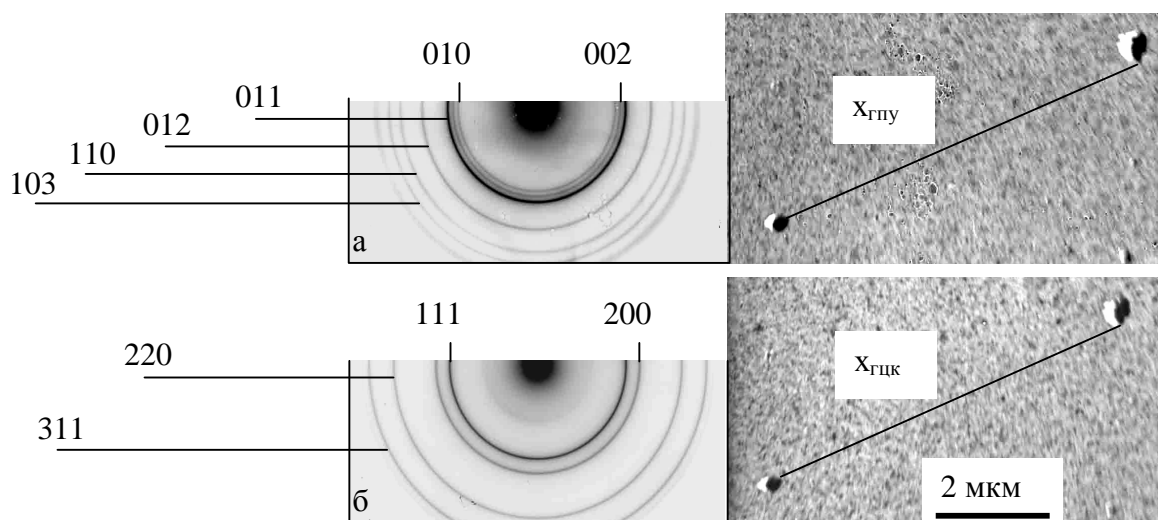
Температуру подложки  $T_S$  варьировали в интервале 290–700 К. Первоначально испарительную камеру откачивали до давления  $P \approx 10^{-5}$  торр, после чего с помощью системы напуска СНА–2 вводили кислород до требуемого давления. Распыление мишени Ni проводили в атмосфере кислорода при давлении  $P(\text{O}_2) \sim 10^{-5} - 10^{-2}$  торр в проточном режиме. Для увеличения доли металлической компоненты в осаждаемом паро-плазменном потоке использовали метод лазерно-термического соосаждения [13]. В этом случае лазерную эрозионную плазму “подпитывали” паром никеля, испаряемого термически с помощью резистивного испарителя.

Пленки отделяли в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки. Структурные превращения в пленках инициировали нагревом образца в колонне микроскопа, используя специализированную приставку для нагревания объекта.

Структурные исследования проводили методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии (ЭМ-100Л, ПЭМ-100-01) с использованием техники анализа объемных изменений при фазовых превращениях [14].

### Результаты и их обсуждение

Установлено, что в зависимости от давления кислорода в испарительной камере  $P$  и от температуры подложки  $T_S$  в пленках формируются следующие структурные и фазовые состояния. 1. Аморфные пленки Ni. При прогреве происходит их кристаллизация с образованием кристаллической ГЦК решетки. 2. Пленки Ni с метастабильной ГПУ решеткой. При прогреве происходит полиморфное превращение, сопровождающееся увеличением плотности и образованием стабильной решетки ГЦК (рис. 1). 3. Пленки оксида NiO со структурой ГЦК (таблица).



**Рис. 1.** Отжиг пленки Ni в колонне ПЭМ (с приставкой для нагрева образца) при температуре 710 К в течение 40 мин. а. Электронограмма и изображение пленки Ni в исходном состоянии (решетка ГПУ). б. Конечное состояние пленки Ni (решетка ГЦК). Контраст на электронограммах инвертирован.

Относительное изменение плотности никеля  $\Delta\rho/\rho$  в результате фазового перехода ГПУ→ГЦК определяли, согласно [14], используя соотношение  $(\rho_{\text{ГЦК}} - \rho_{\text{ГПУ}})/\rho_{\text{ГПУ}} = (x_{\text{ГПУ}}/x_{\text{ГЦК}})^3 - 1$ . В этом соотношении  $x_{\text{ГПУ}}$  и  $x_{\text{ГЦК}}$  есть расстояние между теми же самыми метками в пленке со структурой ГПУ и ГЦК соответственно. Согласно рис. 1, плотность никеля возрастает ( $\Delta\rho/\rho > 0$ ), что согласуется с данными таблиц JCPDS.

**Таблица. Структурно-фазовое состояние пленок, осажденных лазерным распылением Ni**

| $T(K) \backslash P(\text{Па})$ | 290           | 350           | 420           | 520            | 660            | 700           |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|
| $5 \cdot 10^{-3}$              | Ам (Ni)       | Пол (Ni-гпу)  | Пол (Ni-гпу)  | Текст (Ni-гпу) | Текст (Ni-гпу) | Эпит (Ni-гцк) |
| 0,13                           | Пол (NiO-гцк) | Пол (NiO-гцк) | Пол (NiO-гцк) | -              | -              | -             |

Примечание. Ам – аморфные пленки. Пол – поликристаллические пленки. Текст – текстурированные пленки. Эпит – эпитаксиальные пленки в параллельной (001) ориентации.

## Список литературы

1. International Centre for Diffraction Data - JCPDC, 1996, card N.15-0806.
2. International Centre for Diffraction Data - JCPDC, 1996, card N.05-0727.
3. International Centre for Diffraction Data - JCPDC, 1996, card N.45-10102.
4. International Centre for Diffraction Data - JCPDC, 1996, card N.04-0850.
5. Бублик А.И., Пинес Б.Я. ДАН СССР, 87, 2, 215 (1952).
6. Лобода В.Б., Проценко И.Е., Скоробогатько А.Ф. Получение и свойства тонких пленок, АН УССР, Киев (1977), 34 с.
7. Тарасенко С.Н. ФХОМ, 3. 76 (1989).
8. W. Tian, H.P. Sun, X.Q. Pan, J.H. Yu, M. Yeadon, C.B. Boothroyd, Y.P. Feng, R.A. Lukaszew, R. Clarke. Applied Physics Letters, 86, 13915-1 (2005).
9. Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon, Gang Ho Lee, Jeunghye Park, Yongmin Chang. J. Phys. Chem., B 110, 3, 1187 (2006).
10. Yuanzhi Chen, Dong-Liang Peng, Dongxing Lin, Xiaohua Luo. Nanotechnology, 18, 505703, 1 (2007).
11. Bagmut A.G. Functional Materials, 6, 2, 357 (1999).
12. Багмут А.Г., Григоров С.Н., Колосов В.Ю., Косевич В.М., Николайчук Г.П. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 10, 60 (2003).
13. Багмут А.Г., Белова С.В., Николайчук Г.П. Тез. докл. III Республ. научно-технической конференции по электронной микроскопии, АН МССР, Кишинев. (1986), 136 с.
14. Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П., Бурлакова М.В., Сарана В.Д. Вопросы атомной науки и техники. Сер. вакуум, чистые материалы, сверхпроводники, 2(10), 85 (1999).